

## 明 細 書

生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれらから得られる発泡体ならびに成形体

## 5 技術分野

本発明は、ゲルが極めて少なく、品位の高い架橋された生分解性ポリエステル樹脂からなり、機械的強度及び耐熱性に優れ、操作性及び品位に問題のない発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体等の成形に有利なレオロジー特性を有する、生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれらから得られる発泡体ならびに成形体に関する。

## 背景技術

従来からプラスチックは、ボトル、トレイ、各種容器、各種成形部品として、極めて多くの分野で用いられている。しかしながら、これらはほとんどが生分解性を持たず、しかも多量に使用されているため、廃棄物処理の問題を起こしたり、自然環境を汚染する可能性があったりするため、社会問題となっている。

一方、近年、生分解性プラスチックが研究されている。その中でも生分解性を有する脂肪族ポリエステルは、実用化段階まで進捗してきている。しかし、生分解性を有する脂肪族ポリエステルは、一般的に融点や熔融粘度が低く、このため耐熱性や機械的強度が低い。また結晶化速度が遅いために、成形時にドロウダウンする問題や十分な発泡倍率が得られない問題がある。したがって、実用に供するためには、熔融張力の向上及び伸長粘度測定時の歪み硬化性の発現

が必要であり、また結晶化速度の向上が必要である。

一般に、樹脂に歪み硬化性を発現させるには、高重合度ポリマーを添加する方法や長鎖分岐を有するポリマーを用いることが有効と考えられている。しかし、高重合度ポリマーを製造する場合は、重合に長時間を要して生産効率が悪いばかりか、長時間の熱履歴によりポリマーに着色や分解等が見られる。また、分岐脂肪族ポリエステルの中でポリ乳酸を製造する方法としては、重合時に多官能性開始剤を添加する方法が知られているが(JP-A-10-7778、JP-A-2000-136256)、重合時に分岐鎖を導入してしま

5 10 まうと、ポリマーの払出しなどに支障が出たり、分岐の度合いを自由に変更できない等の点で問題がある。

一方、一般的な生分解性樹脂を用い、過酸化物や反応性化合物等との熔融混練により架橋を生じさせる方法は、簡便で、分岐度合いを自由に変更できる点から、多くの研究が行われている。しかしながら、酸無水物や多価カルボン酸を用いるJP-A-11-60928の方法では、反応性にムラが生じやすかったり、減圧にする必要があるなど、実用的でない。多価イソシアネートを使用するJP-B-2571329やJP-A-2000-17037の方法は、再熔融時に分子量が低下しやすかったり、作業時の安全性に問題があるなど、実用化レベルに達した技術として確立されていない。JP-A-10-324766に開示されているところの、有機過酸化物を用いるか又は有機過酸化物と不飽和結合を有する2個以上の化合物とを用いて架橋させてゲル化させる方法は、重合斑が生じやすく、また高粘度であるためポリマーの払い出しに難がある。しかも、生産効率が良くなく着色や分解も生じやすい。さらにまたゲル

15 20 25

の存在で成形体や発泡体の品位が低下する問題がある。

一方、生分解性を有する脂肪族ポリエステルは、結晶化速度が遅いため成形加工において操作性が悪いという欠点を有している。この対策としての結晶化速度を向上させる方法としては、通常、無機  
5 微粉体を添加する等の方法しか検討されておらず、抜本的解決がなされていない。

そこで本発明者等は、これらの問題に鑑み、JP-A-2003-128901において、有用な素材として、生分解性ポリエステル樹脂組成物、それより得られる発泡体、成形体を提起した。しかし、これら組成物、発泡体、成形体には相対的に比較的大きなゲル  
10 が存在するため、美観を有し品位のある発泡体、成形体を得るには、用途の展開に制約がある。

#### 発明の開示

15 本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、特に品位に優れかつ機械的強度、耐熱性に優れ、また操作性に問題のない発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体等の成形に有利なレオロジー特性を有する、生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれらから得られる発泡体ならびに成形体を提供す  
20 ることを目的とする。

この目的を達成するため、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル(A)100質量部に対し、(メタ)アクリル酸エステル(B1)及び／又はグリシジルエーテル(B2)を0.01～5質量部を含有する熱可塑性重合体にて構成され、ゲル化指数1が0.1%以上でかつゲル化指数2が0.5%以下であ  
25

る。

本発明によれば、脂肪族ポリエステル（A）がポリ乳酸系重合体であることが好適である。本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、熔融粘度がメルトフローレート値で0.2～10g/10分5であることが好適である。

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法は、脂肪族ポリエステル（A）と、（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）と、有機過酸化物（C）とを熔融混練することで、脂肪族ポリエステル（A）100質量部に対し、  
10 （メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）を0.01～5質量部を含有する熱可塑性重合体にて構成され、ゲル化指数1が0.1%以上でかつゲル化指数2が0.5%以下である生分解性ポリエステル樹脂組成物を得るものである。

本発明の製造方法によれば、脂肪族ポリエステル（A）を熔融混練させ、この脂肪族ポリエステル（A）の熔融混練中に、（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）と、有機過酸化物（C）との溶解液または分散液を注入して熔融混練することが好適である。又は、脂肪族ポリエステル（A）と有機過酸化物（C）とを熔融混練させ、この脂肪族ポリエステル（A）  
15 と有機過酸化物（C）との熔融混練中に、（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）の溶解液または分散液を注入して熔融混練することが好適である。

さらに本発明の製造方法によれば、混練機を使用し、この混練機における脂肪族ポリエステル（A）が熔融した後の位置に圧力低下領域を形成して、この圧力低下領域にて注入を行い、前記混練機に  
25

おける前記注入を行う位置及び／又はこの位置よりも熔融樹脂の進行方向の流れ沿った下流側において、最終的に得られる生分解性ポリエステル樹脂組成物のゲル化指数 1 が 0.1 % 以上でかつゲル化指数 2 が 0.5 % 以下となるように、(メタ)アクリル酸エステル(B 1) 及び／又はグリシジルエーテル(B 2) を攪拌混練することが好適である。

本発明の生分解性時油脂成形体は、上記生分解性ポリエステル樹脂組成物を、発泡成形又は押出成形又は射出成形又はブロー成形して得られるものである。

10 本発明によれば、大きなゲルを含有していなく、機械的強度、耐熱性に優れ、しかも発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物を、簡便に、コストも低く製造することが出来る。この樹脂を用いた成形品としては、表面がフラットで、美観があり、発泡性に優れた発泡体、成形性に優れた射出成形体、ブロー成形体、押出成形体を挙げることができる。本発明  
15 の生分解性ポリエステル樹脂組成物や成形体は、自然分解やコンポスト分解などのクリーンで有効な分解が行え、環境面からも望まれる製品を、問題なく提供することが可能である。

## 20 図面の簡単な説明

図 1 は、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き  $a_1$  と屈曲点以降の伸長後期の傾き  $a_2$  との比 ( $a_2 / a_1$ 、歪み硬化係数) を求める際の伸長時間と伸長粘度と関係を示す図、

図 2 は、最終的に到達する結晶化度 ( $\theta$ ) の 2 分の 1 に到達する  
25 までの時間 (分) で示される結晶化速度係数を求める際の、結晶化

度（ $\theta$ ）と時間との関係を示す図、

図 3 は本発明における二軸混練機の代表的スクリーパーツを示す図、そして

図 4 は本発明における二軸混練機のための代表的スクリーパーツ

5 を示す図である。

発明を実施するための形態

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル（A）と、（メタ）アクリル酸エステル（B 1）及び／又はグリシ  
10 ジルエーテル（B 2）とを含有することが必要である。

脂肪族ポリエステル（A）は、下記の熱可塑性の脂肪族ポリエステルを主体成分とするものである。詳しくは、脂肪族ポリエステル（A）を構成するための主体となる熱可塑性の脂肪族ポリエステルとしては、（1）グリコール酸、乳酸、ヒドロキシブチルカルボン酸  
15 などのヒドロキシアルキルカルボン酸、（2）グリコリド、ラクチド、ブチロラクトン、カプロラクトンなどの脂肪族ラクトン、（3）エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどの脂肪族ジオール、（4）ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレン／プロピレングリコール、ジヒドロキシエチルブタン  
20 などのようなポリアルキレンエーテルのオリゴマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテルなどのポリアルキレングリコール、（5）ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリヘキサノカーボネート、ポリオクタノカーボネート、ポリデカンカーボネート等のポリアルキレンカーボネートグリコール及びそれらのオリゴマー、（6）コハク酸、ア  
25

ジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸など、脂肪族ポリエステル重合原料に由来する成分を主成分として70質量%以上有するものであって、脂肪族ポリエステルのブロック及び／またはランダム共重合体、  
5 および脂肪族ポリエステルに他の成分、例えば芳香族ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオルガノシロキサン等を30質量%以下（ブロックまたはランダム）共重合したもの及び／またはそれらを混合したもの、をすべて包含することができる。

10 これらの熱可塑性の脂肪族ポリエステル類の中でも、前記（1）に示したヒドロキシアルキルカルボン酸由来の脂肪族ポリエステルは、融点が高く、耐熱性の観点から好適である。

さらにこの中でもポリ乳酸は、融点が高く、本発明に関与するポリマーとしては最適である。ポリ乳酸としては、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD、L-乳酸またはこれらの混合物を用いること  
15 ができる。これらのポリ乳酸の中で、光学活性のあるL-乳酸、D-乳酸の単位が90モル%以上であると融点が高く、耐熱性の観点からより好適に用いることができる。この乳酸系重合体の性能を損なわない程度にヒドロキシカルボン酸類、ラクトン類等のコモ  
20 ノマーと共重合した共重合体を用いてもよい。共重合可能なヒドロキシカルボン酸類、ラクトン類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ絡酸、4-ヒドロキシ絡酸、4-ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、グリコリド、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトン等が挙げられる。

25 これらの乳酸系の重合体は、従来公知の方法で乳酸を重合して、

製造することができる。重合法の例としては、例えば、乳酸を直接脱水縮合して行う方法や、乳酸の環状二量体であるラクチドを開環重合して得る方法等が挙げられる。また、これらの重合反応を溶媒中で行ってもよく、必要な場合には触媒や開始剤を用いて効率よく  
5 反応を行ってもよい。いずれの方法を選択するかは、必要な分子量や熔融粘度を考慮して適宜決定すればよい。

本発明において脂肪族ポリエステル（A）は、主体となる成分としての前記熱可塑性の脂肪族ポリエステル類を50質量%以上含有したものであればよく、同種、異種の成分を混合したものであって  
10 も一向に差し支えない。

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル（A）に、架橋剤である（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）と、架橋助剤つまりラジカル反応の開始剤である有機過酸化物（C）とを熔融混練反応させるこ  
15 とにより、製造することができる。

本発明における（メタ）アクリル酸エステル（B1）成分としては、生分解性樹脂との反応性が高く、モノマーが残りやすく、毒性が比較的少なく、樹脂の着色も少ないことから、分子内に2個以上の（メタ）アクリル基を有するか、又は1個の以上のグリシジル基  
20 もしくはビニル基を有する化合物が好ましい。具体的な化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレ  
25 グリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタク



リレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレ  
ングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアク  
リレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、（これ  
らのアルキレングリコール部が様々な長さのアルキレンの共重合体  
5 でも構わない）、ブタンジオールメタクリレート、ブタンジオールア  
クリレート等が挙げられる。

本発明におけるグリシジルエーテル（B 2）成分としては、ポリ  
エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコ  
ールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジル  
10 エーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリ  
セリン、エピクロルヒドリン 1 モル以下付加物のポリグリシジルエ  
ーテル、エチレングリコール、エピクロルヒドリン 2 モル以下付加  
物のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸エステル（B 1）を単独で用いる場合に、そ  
15 の配合量は、脂肪族ポリエステル（A）100質量部に対して0.  
01～5質量部であることが必要で、0.05～3質量部が好まし  
い。0.01質量部未満では、本発明の目的とする機械的強度、耐  
熱性、寸法安定性の改良効果が得られない。反対に5質量部を超え  
る場合には、架橋の度合いが強すぎて、操作性に支障が出る。

20 グリシジルエーテル（B 2）を単独で用いる場合に、その配合量  
は脂肪族ポリエステル（A）100質量部に対して0.01～5質  
量部であることが必要で、0.01～3質量部が好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル（B 1）とグリシジルエーテル（B  
2）との両者を用いる場合は、両者の合計が、脂肪族ポリエステル  
25 （A）100質量部に対して0.01～5質量部であることが必要

で、0.05～3質量部であることが好ましい。

本発明においては、ポリエステル樹脂組成物の製造工程において有機過酸化物（C）をラジカル反応の開始剤として添加することが好ましい。このような有機過酸化物（C）の例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）トリメチルシクロヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）メチルシクロデカン、ブチルビス（ブチルパーオキシ）パレレート、ジクミルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジメチルジ（ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジメチルジ（ブチルパーオキシ）ヘキシン、ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。

有機過酸化物（C）の配合量は、脂肪族ポリエステル（A）100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。0.01質量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られにくく、10質量部を超えると未利用のものが多くなってコスト面で不利である。

脂肪族ポリエステル（A）の融点は、耐熱性の観点から、100℃以上であることが好ましい。100℃未満であると、耐熱性が悪くなって、実用範囲が極めて狭くなり、よくない。融点の上限は、特に規制しないが、脂肪族ポリエステルでは230℃程度である。熔融粘度については、低いほど架橋時の分岐度が向上するので好ましく、通常、温度190℃、2.16kg荷重下におけるメルトフローレート値（以下、「MFR値」と記す）が3～150g/10分程度である熔融粘度のものが好ましい。

生分解性ポリエステル樹脂組成物としての熔融粘度は、MFR値

で 0.1 ~ 10 g / 10 分であることが必要である。MFR 値が 0.1 g / 10 分未満では、樹脂の流動性が低下するため、操作性が劣る問題が生ずる。10 g / 10 分を超えると、熔融粘度が低すぎて発泡体や成形体の機械的物性の低下や操作性が低下する。このため  
5 MFR 値は、好ましくは 0.2 ~ 10 g / 10 分である。より好ましくは 0.5 ~ 8 g / 10 分、さらに好ましくは、0.7 ~ 6 g / 10 分である。

また、本発明における生分解性ポリエステル樹脂組成物のゲル化度合いとしての後述のゲル化指数 1 は 0.1 % 以上であることが必要  
10 2 5 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622

コの溶液について金網別の濾過処理を行う。濾過により得られた金網上の濾過処理物を、真空乾燥機によって、70℃中、101.3 kPa（760 トール）の条件下で8時間乾燥する。得られた乾燥物の質量W1（1480メッシュ濾過）、W2（200メッシュ濾過）を測定する。本発明においては、質量W1の、溶解前の試料質量W0に対する質量比率（ $W1/W0 \times 100$ ）%をゲル化指数1といい、質量W2の、溶解前の試料質量W0に対する質量比率（ $W2/W0 \times 100$ ）%をゲル化指数2という。

1480メッシュ及び200メッシュの通過開き目は、10  $\mu$ m及び90  $\mu$ mである。大きさが10  $\mu$ m～90  $\mu$ mの極めて小さなゲル粒子は、多い方が、樹脂組成物の伸長粘度特性が向上する方向であり、好ましい。これに対し、90  $\mu$ mを超える大きさのゲル粒子は、再熔融時に二次凝集等で更に大きくなるので、一定量以下であることが必要である。このため、大きさが10  $\mu$ m以上のすべてのゲル粒子に関するゲル化指数1は、0.1%以上であることが必要であり、ただし、90  $\mu$ mを超える大きさのゲル粒子の量を制限するために、ゲル化指数2は、0.5%以下であることが必要である。大きなゲルを多く含有する樹脂組成物は、次に展開する発泡体や成形体の美観を損ない、品位の劣る製品となる。したがって本発明では、上記のようにゲル化指数1が0.1%以上でかつゲル化指数2が0.5%以下とするが、好ましくはゲル化指数1が0.2%以上、ゲル化指数2が0.4%以下、最も好ましくはゲル化指数1が0.3%以上、ゲル化指数2が0.3%以下がよい。

また、本発明における生分解性樹脂組成物は、図1に示されるところの、その融点より10℃高い温度での伸長粘度測定で得られる

時間—伸張粘度の対数プロットの曲線において、屈曲点が現れるまでの伸張初期の線形領域の傾き  $a_1$  と屈曲点以降の伸長後期の傾き  $a_2$  との比 ( $a_2 / a_1$ ) で表される歪み硬化係数が 1.05 以上かつ 50 未満であるような、歪み硬化性が発現されることが好ましい。より好ましい歪み硬化係数は 1.5 ~ 30 である。

歪み硬化係数が 1.05 未満であると、発泡成形時に破泡を起こしたり、発泡成形体に偏肉を生じたりしやすい。反対に歪み硬化係数が 50 以上であると、成形時にゲルの凝集が強くなり、流動性も大きく低下して、成形性が悪くなる。

- 10 本発明の生分解性樹脂組成物は、DSC装置において、一旦 200℃で熔融した後、130℃にて等温結晶化させた時の結晶化速度指数が50分以下であることが好ましい。結晶化速度指数は、図2に示すように、樹脂を200℃の熔融状態から130℃にて結晶化させたときに、最終的に到達する結晶化度  $\theta$  の2分の1に到達する
- 15 までの時間（分）で示され、この指数が低いほど結晶化速度が速いことを意味する。結晶化速度指数が50分よりも高い程度に結晶化速度が遅いと、結晶化するのに時間がかかり過ぎ、成形体の所望形状が得られなかったり、射出成形などでのサイクルタイムが長くなって生産性が悪くなったりする。これに対し結晶化速度指数が低過
- 20 ぎて結晶化速度が速すぎると、成形性が悪くなるため、結晶化速度指数の下限は0.1分程度であることが好ましい。結晶化速度指数は架橋剤量及び／又は過酸化物量が増加するほど低くなって、結晶化を速くすることが出来る。また架橋剤の官能基数を多くするほど低くなって、結晶化を速くすることが出来る。結晶核剤として下記
- 25 に示すような核剤を添加すると、相乗効果でより低くすなわち結晶

化をより速くすることが出来る。

- この核剤としては、無機系では、珪藻土、焼成パーライト、カオリンゼオライト、ベントナイト、クレイ、シリカ微粉末、ホウ砂、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウム、タルク、ガラス、石灰石、珪酸
- 5 カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、炭酸第二鉄等が挙げられる。有機系では、木炭、セルロース、でんぷん、クエン酸、セルロース誘導体等の有機系充填剤等が挙げられる。これらは併用しても差し支えない。核剤の添加量は0.1～10質量%が好ましい。
- 10 0.1質量%未満では核剤としての効果が認められなく、また10質量%を超えると添加効果が薄れる。

- 本発明の樹脂組成物に用いることができる架橋剤・架橋助剤・過酸化物やその他添加剤は、固体状であればドライブレンドや粉体フィーダーを用いて供給することが望ましく、液体状の場合には液体
- 15 注入ポンプを用いて混練機に注入することができる。

- この場合に、(メタ)アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルと過酸化物とは、ともに注入してもよいし、あるいは別々に注入してもよい。詳細には、生分解性樹脂と過酸化物とを熔融混練中に(メタ)アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルの
- 20 溶解液又は分散液を注入したり、生分解性ポリエステル樹脂を熔融混練中に、(メタ)アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルと過酸化物の溶解液又は分散液を注入したりしたうえで、さらに熔融混練することが好ましい。特に、架橋剤である(メタ)アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルと過酸化物とをともに
- 25 媒体に溶解又は分散してから混練機に注入すると、定量性の観点か

らも望ましく、操作性が大幅に向上する。

架橋剤である（メタ）アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルと架橋助剤である過酸化物を溶解又は分散させるときの媒体としては、一般的なものが用いられ、特に限定されないが、本

5 発明の脂肪族ポリエステルとの相溶性に優れた可塑剤が好ましく、また生分解性のものが好ましい。例えば、脂肪族多価カルボン酸エステル誘導体、脂肪族多価アルコールエステル誘導体、脂肪族オキシエステル誘導体、脂肪族ポリエーテル誘導体、脂肪族ポリエーテル多価カルボン酸エステル誘導体などから選ばれた１種以上の可塑

10 剤などが挙げられる。具体的な化合物としては、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、トリエチレングリコールアジペート、トリエチレングリコールジアセテート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルトリブチルクエン酸、ポリエチレングリコール、ジブチルジグリコールサクシネートなどが挙げられる。可塑剤の使用量は、

15 樹脂量１００質量部に対し２０質量部以下が好ましく、０．１～１０質量部が更に好ましい。架橋剤の反応性が低い場合には可塑剤を使用しなくても良いが、その反応性が高い場合には０．１質量部以上用いることが好ましい。

本発明においては、生分解性ポリエステル樹脂組成物中に、必要

20 に応じて、例えば熱安定剤、艶消し剤、顔料、可塑剤、耐光剤、耐候剤、滑剤、酸化防止剤、抗菌剤、帯電防止剤、香料、染料、末端封鎖剤、界面活性剤、難燃剤、表面改質剤、各種無機及び有機電解質、充填材その他類似のものを、樹脂組成物の特性を損なわない範囲でに添加することができる。熱安定剤や酸化防止剤としては、例

25 えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イ

オウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物或いはこれらの混合物を使用することが出来る。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、ワラステナイト、炭酸亜鉛、珪藻土、焼成パーライト、カオリンゼオライト、ペントナイト、クレイ、シリカ微粉末、

5    ホウ砂、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウム、ガラス、石灰石、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ハイド

10   ロタルサイト、酸化アルミニウム、炭酸第二鉄、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。また有機系充填材としては、木炭、セルロース、でんぷん、木粉、おから、粉殻、フスマ、セルロース誘導体等の天然に存在するポリマーやこれ

15   らの変性品が挙げられる。

次に、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造法について説明する。しかし、特に以下の方法に限ったものでない。

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、主体成分が前記脂肪族ポリエステル（A）からなる熱可塑性重合体と架橋剤としての

20   （メタ）アクリル酸エステル（B 1）及び／又はグリシジルエーテル（B 2）とをエクストルーダーにより熔融混練反応させることで、製造が可能である。その熔融混練反応のための機台としては、単軸型熔融混練機、二軸型熔融混練機ともに適用できるが、二軸混練機が一般的に最も有用である。二軸混練機のスクリュタイプには主

25   に深溝2条ネジ、標準2条ネジ、3条ネジ等があり、いずれのもの



でも適用できる。

これらの熔融混練機を用いる際は、重合体を供給して熔融させた後の部分に圧力低下領域を設けて、その領域に架橋剤を注入するという工程が不可欠である。本発明に係る圧力低下領域とは、正リー  
5 ドスクリューで且つ深溝のスクリュー構成部等を設けることにより、それよりも前のスクリュー部に比べて実質的に圧力が低下するように構成された領域を云う。

架橋剤としての前記した（メタ）アクリル酸エステル及び／又はグリシジルエーテルと、過酸化物とを、媒体に溶解又は分散させた  
10 ものを適用し、液体高圧定量ポンプにより注入する方法は、操作性よく安定した製造を可能とすることができる。この架橋剤を含む溶液を上記の圧力低下領域に注入すると、安定な溶液の供給が出来、安定な操作性を保つことができる。更に、その工程以降で、熔融樹脂の進行方向の流れに対し、正リードミキシングディスク、ニュー  
15 トラルミキシングディスク、逆リードミキシングディスク等を組み合わせさせた構成の混練部を設ける工程を必要とする。

図3は、2条ネジタイプの混練機に適應するスクリューパーツの一例を示す。図3において、（a1）（a2）は逆リードスクリュー（以下、単に「（a）」と称することがある）を示し、（b1）（b2）  
20 は最も一般的な正リードスクリュー（以下、単に「（b）」と称することがある）を示し、（c1）（c2）は正リード切り欠きスクリュー（以下、単に「（c）」と称することがある）を示す。（d1）（d2）は正リードニーディングディスク（以下、単に「（d）」と称することがある）、（e1）（e2）はニュートラルニーディングディスク  
25 ク（以下、単に「（e）」と称することがある）、（f1）（f2）は逆

リードニーディングディスク（以下、単に「(f)」と称することがある）をそれぞれ示す。

正リードは、正規移送用である。逆リードは、逆移送用や樹脂シール用として適用される。ニュートラルは、その中間で、熔融樹脂をその位置で混練滞留させる目的に適用される。ニュートラルニーディングディスクの中には広幅ディスクもあり、これは混練する際にすりつぶし効果を持たせるものである。

練りの強さは  $(f) > (e) > (a) > (d) > (c) > (b)$  であり、これらを組み合わせることや個数を増やすことで、樹脂の練り効果をより上げることができる。

図4は、3条ネジタイプの混練機に適応するスクリューパーツの一例を示す。図4において、(a1)(a2)は逆リードスクリューを示し、(b1)(b2)は正リードスクリューを示す。(c1)(c2)はシールリングを示し、図示のように二軸混練機において一対を互いに逆向きに配置して使用することで、所要のシール機能を発揮する。(d1)(d2)は正リードニーディングディスク、(e1)(e2)は逆リードニーディングディスク、(f1)(f2)はニュートラルニーディングディスクをそれぞれ示す。

本発明においては、これら正リードニーディングディスク、ニュートラルニーディングディスク、逆リードニーディングディスク、正リードスクリュー、逆リードスクリュー、ストップリング等の内から所要のものを組み合わせた構成の混練部を設けることが必要である。特に、正リードニーディングディスクを2個以上と、ニュートラルニーディングディスクを2個以上と、逆リードニーディングディスクとを組み合わせると、より混練度が向上し、分散性

が上がるため、好ましい。もちろん、混練部の前後に、水分や低揮発成分などを脱気するためのベント吸引機構を設けてもよい。その際には、正リードスクリーに、シールリング、逆リードスクリー、切り欠きミキシングスクリー等を組み合わせて用いることも  
5 できる。

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物を得るときには、脂肪族ポリエステル(A)を上記スクリーディメンジョンを具備したエクストルーダー内で[融点(m p) + 10]℃から[融点(m p) + 60]℃の範囲内に加温させて熔融した後、架橋剤としての(メ  
10 タ)アクリル酸エステル(B1)及び/又はグリシジルエーテル(B2)を注入する。そして、スクリーの回転数を50~300rpmとして急速混練することでダイ先端より樹脂を押し出してストランドを形成し、冷却した後にストランドカットを行って、ペレットを製造する。架橋剤の反応は敏感であるため、架橋反応の促進と架  
15 橋剤等の分散とが極めて重要であり、混練度と分散度とを急速に高めることにより、大きなゲル状物の発生を抑えることができる。

詳細には、本発明においては、上述のスクリーパーツを適宜に選択してエクストルーダーに使用し、かつ上述の運転温度や運転時のスクリー回転数を適宜に選択することによって、特に架橋剤の  
20 投入位置およびその直後の部分で充分な攪拌を行うことが可能になって、大きなゲル状物の発生を抑えることができる。このためには、特に、架橋剤の投入位置およびその直後の部分に、架橋剤の投入位置から距離をおかずに、攪拌性能の良好なスクリーパーツ配置することが必要である。一度大きなゲル状物が生じてしまうと、その  
25 後に破碎するのは困難であるので、ゲルの成長途中でこれを破碎し

て、大きなゲル状物が生じないようにすることが重要である。また、エクストルーダー内における樹脂の流れ方向に沿った架橋剤の投入位置よりも手前側の部分において、上述した逆リードのスクリーパーツやシールリングを用いてシールを行うと、事前のベント吸引口へ架橋剤が吸引されてその注入量が減少されることを、防止することができる。

このようにすることで、得られる生分解性ポリエステル樹脂組成物に大きなゲルが存在しないようにすることができ、このため、美観を有し品位のある発泡体、成形体を得ることが可能となる。

10 上述のスクリーの回転数が50rpm未満では、混練、分散の度合いが小さく、大きな粒子のゲルが出易く、後の発泡体や成形体を製造する際に製品の品位を低下させる原因となる。一方300rpmを超えると、スクリーによる樹脂のせん断が大きくなって、逆に重合体全体の粘度低下を引き起こすことになる。従って、スクリー  
15 リューの回転数を50～300rpmとすることが好ましく、100～250rpmとすることがより好ましく、120～230rpmとするのがさらに好ましい。

本発明にもとづき生分解性ポリエステル樹脂組成物から発泡体を製造する際の発泡方法には、一般的な方法を全て適用できる。例えば、押し出し機を用いて、樹脂にこの樹脂の熔融温度で分解する熱分解型発泡剤を予めブレンドしておき、スリット状ダイやサークルダイから押し出してシートにしたり、多数の丸孔から押し出してストランド形状にしたりすることができる。この熱分解型発泡剤の例  
20 としては、アゾジカルボンアミドやバリウムアゾジカルボキシレートに代表されるアゾ化合物、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテ  
25

トラミンに代表されるニトロソ化合物、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）やヒドラジカルボンアミドに代表されるヒドラジン化合物、炭酸水素ナトリウムなどの無機系の発泡剤などを挙げることができる。また、押し出し機の途中から揮発型発泡剤を注入して発泡することも可能である。この揮発型発泡剤の例としては、無機不活性ガス系の発泡剤、例えば炭酸ガスや窒素、空気等の無機化合物や、揮発性発泡剤、例えばプロパン、ブタン、ヘキサン、メタンなどの各種炭化水素、フロン化合物、エタノールやメタノール等の各種アルコール類に代表される有機溶媒を挙げることが出来る。また、予め樹脂組成物の微粒子を作製し、有機溶媒や水など上記に示した発泡剤を含浸させた後、温度や圧力の変化で発泡させて発泡微粒子を作製することも適用できる。

発泡体を製造する際において、生分解性ポリエステル樹脂組成物中に発泡核剤や発泡助剤がない場合または少ない場合には、発泡時の気泡調整として発泡核剤や発泡助剤を樹脂原料に適宜ブレンドして用いることも重要である。ブレンド方法は、特に限定されるものでなく、発泡核剤や発泡助剤の形態によって適宜選択することができる。詳細には、粉体またはマスターバッチの形態での供給の場合には、例えばナウターミキサー、タンブラーミキサー等を用いてドライブレンド供給する方法や、粉体供給フィーダーによる押し出し機に直接供給する方法が挙げられる。また、マスターバッチの形態での供給の場合には、これをジェットカラー等による計量ミキシング装置を使用して他の原料と混合してから押出機に供給することもよい。

発泡核剤としては、前記した結晶核剤を用いることができる。発

泡核剤の添加量は、0.1～10質量％が好ましい。0.1質量％未満では、気泡の数が少なく発泡体として満足できるものが得られにくい。逆に10質量％を超えると、破泡し易くなって、発泡倍率が高くなることがある。

- 5      発泡助剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸等が挙げられる。発泡助剤の添加量は、0.01～2質量％が好ましい。0.01質量％未満では、発泡助剤としての効果が認められず、反対に2質量％を超えると発泡核及び発泡の成長を阻害することになる。

- 10      本発明にもとづき生分解性ポリエステル樹脂組成物から押し出し成形体を製造する際の押し出し成形法について述べる。押し出し成形法としては、Tダイ法、丸ダイ法を適用することが出来る。押し出し成形温度は、生分解性ポリエステル樹脂組成物の融点（ $T_m$ ）又は流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは（ $T_m$  + 10）℃～（ $T_m$  + 60）℃、更に好ましくは（ $T_m$  + 15）℃  
15      ～（ $T_m$  + 40）℃の範囲である。成形温度が低すぎると、成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすくなったりする。逆に成形温度が高くなりすぎると、生分解性ポリエステル樹脂が分解して、得られる押し出し成形体の強度が低下したり、着色したりする等の問題  
20      が発生しやすくなる。押し出し成形により生分解性シートやパイプ等の成形品を作製することができるが、これら成形品の耐熱性を高める目的で、生分解性ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上、（ $T_m$  - 20℃）以下で熱処理をすることも出来る。

- 押し出し成形法により製造される生分解性シートやパイプなどに  
25      ついての具体的用途としては、深絞り成形用原反シート、コンテナ

- 一、鉄製コンテナのあて材、通函、函の仕切り板、緩衝材、バイ  
ンダー、カットファイル、クリアファイル、カットボックス、クリ  
ンルーム用制菌性文具、クレジットカード等のカード類、パーテー  
ション用芯材、表示板、緩衝壁材、キャンプ時の敷板、玄関マット、  
5 トイレマット、流しマット、風呂マット、家庭植栽マット、病院用  
院内マット、スタレ材、フェンス等野犬、猫等の放し飼い動物の侵  
入防止用部材、漁業網用浮き、釣り用浮き、オイルフェンス用浮き、  
クーラーボックス、ストロー、農業・園芸用パイプ等が挙げられる。  
生分解性シートは、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の方法を  
10 適用することで、食品用容器、農業・園芸用容器、プリスターバッ  
ク容器、プレススルーバック容器等を製造することができる。成形  
の際には、予熱シート温度を  $(T_g + 40^\circ\text{C}) \sim (T_m - 5^\circ\text{C})$  に  
した直後に、温度が  $(20^\circ\text{C}) \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$  の金型で成形す  
ることが好ましい。
- 15 予熱シートの温度が高すぎるとシートがドロダウンして成形で  
きなくなり、また温度が低すぎると、成形シートの伸びが不足して  
割れが生じたり、深絞り成形ができなくなったりする問題が生じる  
ことがある。一方、金型温度が低すぎると、得られる容器の耐熱性  
が不十分となる場合があり、また、金型温度が高すぎると、金型に  
20 シートが付着し成形物の離型が悪くなることや、成形物に偏肉が生  
じたり、その耐衝撃性が低下したりすることがある。

食品用容器、農業・園芸用容器、プリスターバック容器、及びプ  
レススルーバック容器の形態は特に限定されないが、食品、物品、  
及び薬品等を収容するためには、深さ 2 mm 以上に深絞り成形され  
25 ていることが好ましい。容器の厚さは、特に限定されないが、強力

の観点から  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $150\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$  であることがより好ましい。食品用容器の具体例としては、生鮮食品のトレイ、インスタント食品容器、ファーストフード容器、弁当箱等が挙げられる。農業・園芸用容器の具体例としては、育苗ポット等が挙げられる。プリスターバック容器の具体例としては、食品以外にも事務用品、玩具、乾電池等の多様な商品の包装容器が挙げられる。

本発明にもとづき生分解性ポリエステル樹脂組成物からブロー成形体を製造する際のブロー成形法について述べる。ブロー成形法としては、原料樹脂から直接成形を行うダイレクトブロー成形法や、  
10 先ず射出成形で予備成形体（有底パリソン）を成形し、その後にブロー成形を行う射出ブロー成形法、更には延伸ブロー成形法等も採用することができる。また予備成形体を成形した後に連続してブロー成形を行うホットパリソン法、一旦予備成形体を冷却し取り出してから再度加熱してブロー成形を行うコールドパリソン法のいずれの方法も適用出来る。

ブロー成形温度は、 $(T_g + 20^\circ\text{C}) \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$  であることが好ましい。ブロー成形温度が  $(T_g + 20^\circ\text{C})$  未満では、成形が困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆にブロー成形温度が  $(T_m - 20^\circ\text{C})$  を超えると、得られる容器に偏肉が生じたり、粘度低下によりブローダウンする等の問題が生じやすくなる。

本発明にもとづき生分解性ポリエステル樹脂組成物から射出成形体を製造する際の射出成形法について述べる。射出成形法としては、  
25 一般的な射出成形法を用いることができ、さらにはガス射出成形法、



- 射出成形プレス成形法等も採用できる。射出成形時のシリンダー温度は、原料樹脂である生分解性ポリエステル樹脂組成物の ( $T_m$ ) 又は流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは ( $T_m + 10$ ) °C ~ ( $T_m + 60$ ) °C、更に好ましくは ( $T_m + 15$ ) °C ~ ( $T_m + 40$ ) °C の範囲である。成形温度が低すぎると、成形にショートが発生して成形が不安定になったり、過負荷に陥ったりしやすい。逆に成形温度が高すぎると、生分解性ポリエステル樹脂が分解し、得られる押し出し成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生しやすくなる。一方、金型温度は、( $T_m - 20$  °C) 以下にすることが好ましい。生分解性樹脂の耐熱性を高める目的で、金型内で結晶化を促進する場合には、( $T_g + 20$  °C) ~ ( $T_m - 20$  °C) で所定時間保った後、 $T_g$  以下に冷却することが好ましい。これに対し後結晶化する場合には、 $T_g$  以下に冷却した後、再度  $T_g$  ~ ( $T_m - 20$  °C) で熱処理することが好ましい。
- 15 上記射出成形法により製造する射出成形品の形態は、特に限定されず、具体例としては皿、椀、鉢、簪、スプーン、フォーク、ナイフ等の食器、流動体用容器、容器用キャップ、定規、筆記具、クリアケース、CD ケース等の事務用品、台所用三角コーナー、ゴミ箱、洗面器、歯ブラシ、櫛、ハンガー等の日用品、植木鉢、育苗ポット
- 20 等の農業・園芸用資材、プラモデル等の各種玩具類、エアコンパネル、冷蔵庫トレイ、各種筐体等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インパネ、ドアトリム等の自動車用樹脂部品等が挙げられる。なお、流動体用容器の形態は、特に限定されないが、流動体を収容するためには、深さ 20 mm 以上に成形されていることが好ましい。容器
- 25 の厚さは、特に限定されないが、強力の観点から 0.1 mm 以上で

あることが好ましく、0.1～5 mmであることがより好ましい。  
流動体用容器の具体例としては、乳製品や清涼飲料水や酒類等のた  
めの飲料用コップ及び飲料用ボトル、醤油、ソース、マヨネーズ、  
ケチャップ、食用油等の調味料の一時保存容器、シャンプー・リン  
5 ス等の容器、化粧用容器、農薬用容器等が挙げられる。

### 実施例

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、以下  
の実施例・比較例における各種特性の測定及び評価は、次の方法に  
10 より実施した。

(分子量)

示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ (GPC)  
装置 (島岡製作所社製) を用い、テトラヒドロフランを溶出液とし  
て、40℃で、標準ポリスチレン換算で求めた。

15 (ガラス転移温度、融点 (℃))

パーキンエルマ社製示差走査型熱量計 DSC-7 型を用い、昇温  
速度 20℃/分で測定した融解吸収曲線の初期極値と極値を与える  
温度を、ガラス転移温度と融点とした。

(熔融粘度 [MFR] (g/10分))

20 JIS K 7210 に従い、付属書 A 表 1 の F の条件にて測定し  
た。

(伸長粘度)

伸長粘度測定装置 RME (レオメトリック社製) を用い、60 m  
m×7 mm×1 mm の試験片を作製し、その両端を金属ベルトクラ  
25 ンプにより支持した後、樹脂組成物の融点よりも 10℃高い温度で、

歪み速度  $0.1 \text{ s e c}^{-1}$  で回転させて測定サンプルに伸長変形を加え、変形中にピンチローラーにかかるトルクを検出することにより、伸長粘度を求めた。

(歪み硬化係数 ( $a_2 / a_1$ ) [図 1 参照])

- 5 伸長時間と伸長粘度の両対数プロットにおいて、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き  $a_1$  と、屈曲点以降の伸長後期の傾き  $a_2$  との比 ( $a_2 / a_1$ ) により算出した。

(結晶化速度指数 [図 2 参照])

- 10 DSC 装置(パーキンエルマ社製 Pyris 1 DSC)を用い、  
20℃から200℃へ(+500℃/分)で昇温した後、200℃で5分間保持し、200℃から130℃へ(-500℃/分)で降温し、その後に130℃で保持し結晶化させた。最終的に到達する結晶化度を1としたとき、結晶化度が0.5に達した時間を結晶化速度指数(分)として求めた。

- 15 (曲げ弾性率)

ASTM-790 に準じて150 mm×10 mm×6 mmの試験片を作製し、変形速度1 mm/分で荷重をかけ、曲げ弾性率を測定した。

(見掛け密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ))

- 20 得られた発泡体を水中に浸漬したときに見掛け上増加した水の体積を、この発泡体の体積とした。そして、この発泡体の質量を、前記のようにして求めた体積で割って、見掛け密度を算出した。

(発泡倍率)

- 発泡体を構成する樹脂の真の密度を前記発泡体の見掛け密度で割  
25 って算出した。

## (発泡体外観)

肉眼にて下記の評価結果を求め、その評価結果を下記の記号で表した。

◎：極めて均一な平面状であり、表面に美観がある。

5 ○：均一な平面状であり、表面の肌荒れがない。

△：一部不均一な平面状になるが、表面の肌荒れがない。

×：不均一な平面状になり、破泡による表面の肌荒れがある。

## (曲げ弾性率 (MPa))

J I S K 7 1 7 1 に準じて、長さ  $80 \pm 2.0$  mm、幅  $10.0 \pm 0.2$  mm の試験片を作成し、変形速度 2 mm/分で荷重をかけ、曲げ弾性率を測定した。

10

## (射出成形性の評価)

射出成形装置 (東芝機械製 I S - 1 0 0 E) を用い離型カップ型 (直径 38 mm、高さ 300 mm) に射出成形を行い (成形温度 200℃、金型温度 15℃)、良好にカップが離型できるまでのサイクル時間を調べた。また、成形体の外観につき、肉眼により下記の評価結果を求め、その評価結果を下記の記号で表した。

15

◎：表面が極めて均一な状態にあり、ゲルが殆ど見られない。

○：表面が均一な状態にあり、ゲルが殆ど見られない。

20 △：表面に一部不均一な箇所があり、ゲルがやや見られる。

×：表面に不均一な箇所があり、ゲルが見られる。

## (ブロー成形性の評価)

ブロー成形装置 (日精エーエスピー社製 A S B - 5 0 H T) を用い、成形温度 200℃で、直径 30 mm、高さ 100 mm、厚み 3.5 mm のプリフォームを作製した。その後、これを表面温度 80℃

25

に加温し、ボトル形状の金型（直径 90 mm、高さ 250 mm）に向けてブロー成形を行い、厚み 0.35 mm の成形体を得た。この成形体の外観につき、肉眼により下記の評価結果を求め、その評価結果を下記の記号で表した。

- 5      ◎：表面が極めて均一な状態にあり、良好で目的通り。  
        ○：表面が均一な状態にあり、良好でほぼ目的通り。  
        △：表面に一部不均一な箇所があるがほぼ目的通り。  
        ×：表面に不均一な箇所があり、目的通り成形が出来なかった。  
        ××：全く形をなさなかった。

10      （生分解性評価）

試料片（縦 10 cm×横 5 cm×厚み 2 cm）を採取し、家庭用生ゴミよりなる発酵コンポストにて、ISO 14855 に準じてコンポスト処理を行った。すなわち、試料片を温度 58℃ で 45 日処理した後にコンポスト中より掘り出して、その生分解率から生分解性を評価すると共に、目視観察も行って、総合的に生分解性を判定した。下記の判定結果を下記の記号で表した。

- 15      ×：形態は全く変化なし。生分解率 10 % 未満  
        △：形態を保持しているが、生分解率 10 % 以上 40 % 未満。  
        ○：部分的又は半分程度崩壊し、生分解率 40 % 以上 70 % 未満  
20      ◎：殆ど崩壊しており、生分解率 70 % 以上。

以下の実施例及び比較例に用いた原料は、次の通りである。

（A） 生分解性ポリエステル樹脂

- A1：ポリ L-乳酸（重量平均分子量 10 万、L 体 99 モル %、  
25      D 体 1 モル %、結晶化速度指数 95、カーギル・ダウ社製）

A 2 : ポリ L-乳酸 (重量平均分子量 10 万、L 体 90 モル%、  
D 体 10 モル%、結晶化速度指数 > 100)

A 3 : ブタンジオールとアジピン酸とテレフタル酸の割合 (モル  
比) が 50 / 27.8 / 22.2、ガラス転移温度が -28℃、融  
5 点が 110℃、MFR が 10 g / 10 分のコポリエステル樹脂。

A 4 : ポリブチレンサクシネートアジペート [PBSA] (ブタン  
ジオールとコハク酸とアジピン酸との割合 (モル比) が 100 / 8  
0 / 20、ガラス転移温度が -45℃、融点が 105℃、MFR が  
25 g / 10 分)。

10 A 5 : ポリブチレンサクシネート [PBS] (ブタンジオールとコ  
ハク酸の割合 (モル比) が 50 / 50、ガラス転移温度が -32℃、  
融点が 115℃、MFR が 30 g / 10 分)。

(B1) (メタ) アクリル酸エステル:

15 PEGDM : ポリエチレングリコールジメタクリレート (日本油  
脂社製)

TMPTM : トリメチロールプロパントリメタクリレート (日本  
油脂社製)

PEGDA : ポリエチレングリコールジアクリレート (日本油脂  
20 社製)

GM : グリシジルメタクリレート (日本油脂社製)

(B2) グリシジルエーテル

PEGDGE : ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (日  
25 本油脂社製)

(C) 過酸化物

C 1 : ジー t - ブチルパーオキシド (日本油脂社製)

C 2 : 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス ( t - ブチルパーオキシ)

- 5   ヘキシノー 3 (日本油脂社製、可塑剤であるアセチルトリブチルク  
エン酸に 10 % 溶液となるよう溶解して用いた。)

実施例 1

スクリーが 2 条ネジ形状の二軸混練機 (東芝機械社製 T E M -  
10   3 7 B S ) を用いて、樹脂組成物を得た。この二軸混練機の構成は、  
次のようにした。つまり、樹脂供給部が、深溝の正リードスクリー  
ーから浅溝の正リードスクリーーに移行するものとした。そして、  
その後に、ニュートラルニーディングディスク 2 個、逆リードスク  
リーーを設けた後、正リードスクリーー部で液注を行うことができ  
15   るものとした。さらに、その直後から、図 3 に示すようなスクリー  
ーやニーディングディスクを混練部として用いた。詳細には、( d )、  
( d )、( e )、( e )、( d )、( d )、( e )、( b )、( c )、( a ) の順の  
混練部を経由した後、ベント吸引してから、0 . 4 m m 径 × 3 孔の  
ダイスよりストランドを押し出すものとした。

- 20   このような二軸混練機を準備したうえで、生分解性ポリエステル  
樹脂 A 1 を用い、これに結晶核剤としての平均粒径 2 . 5  $\mu$  m のタ  
ルクを 1 . 0 質量 % ドライブレンドしたのち、温度 200 °C の上記  
二軸混練機に供給した。そして混練機から押し出したストランドを、  
引き続き冷却バスで冷却した後、ペレタイザーでカットして、生分  
25   解性ポリエステルのペレットを採取した。液注に供した溶液は、

(メタ) アクリル酸エステル (B 1) 成分としてのポリエチレングリコールジメタルリレート (P E G D M) と、過酸化物 C 1 と、希釈剤成分としてのアセチルトリブチルクエン酸とを、質量比 1 / 2 / 5 で配合したものとした。この溶液を、液体定量ポンプにて、表 5 1 に示すような条件で注入した。混練機からの吐出量は 2 0 k g / h r 、スクリーンの回転数は 1 5 0 r p m の条件で製造した。得られた組成物を乾燥して、その物性を試験した。その結果を表 1 に示す。



表 1

生分解性ポリリガリ樹脂組成物の原料										樹脂組成物の物性							発泡成形体		成形体		生分解性	
生分解性 ポリリガリ樹脂		(メタ)アクリル酸 エステル		グリジリ エーテル		過酸化物		融点 ℃	MFR g/ 10分	歪み 硬化 係数	結晶化 速度 指数	ゲル化 指数1	ゲル化 指数2	曲げ 弾性 率	発泡 倍率	外観	射出 成形 サイクル 秒	射出 成形 外観	アロ- 成形 性			
種類	比率	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部															
実 施 例	1	A1	100	PEGDM	0.2	—	—	C1	0.4	168	1.2	2.2	1.0	0.5	0.2	4090	8	◎	—	—	—	
	2	A1	100	PEGDM	0.5	—	—	C1	0.1	167	0.6	2.5	1.5	0.9	0.3	4110	9	◎	◎	○	◎	
	3	A1	100	PEGDM	3.0	—	—	C1	0.5	165	0.2	3	1.4	1.8	0.5	4150	10	○	—	—	—	
	4	A1	100	PEGDM	0.05	—	—	C1	2.0	166	0.4	2	0.9	1.5	0.4	4000	10	○	—	—	—	
	5	A1	100	PEGDM	0.5	—	—	C2	1.0	166	0.7	2.4	1.5	0.8	0.3	4100	9	◎	—	—	—	
	6	A1	100	—	—	—	PEGDGE	0.2	165	2.0	2.6	1.1	0.3	0.1	3870	7	◎	◎	○	○	—	
	7	A1	100	TMPTM	0.2	—	—	C1	0.4	166	1.6	2.7	1.2	0.4	0.2	3650	8	◎	◎	○	○	—
	8	A1	100	PEGDA	0.2	—	—	C1	1.0	167	1.2	2.7	1.2	0.5	0.2	3660	8	◎	—	—	—	—
	9	A1	100	GM	0.5	—	—	C1	0.1	167	0.4	3.1	1.3	1.6	0.4	3720	10	○	—	—	—	—
	10	A2	100	PEGDM	0.1	—	—	C1	0.2	示さず	1.0	2.3	0.8	0.5	0.2	1980	8	◎	—	—	—	—
	11	A1/A3	50/50	PEGDM	0.2	—	—	C1	0.4	110	1.2	2.2	1.0	0.5	0.3	1560	8	◎	◎	○	○	○
	12	A1/A4	50/50	PEGDM	0.2	—	—	C1	0.4	105	1.4	2.3	0.7	0.4	0.2	1480	8	◎	—	—	—	○
	13	A1/A5	50/50	PEGDM	0.2	—	—	C1	0.4	115	1.2	2.4	1.7	0.5	0.2	2110	8	◎	—	—	—	○
	14	A5	100	PEGDM	0.1	—	—	C1	0.2	115	2.1	2.2	1.3	0.2	0.1	1360	6	◎	—	—	—	○
	15	A1	100	PEGDM	0.2	PEGDGE	0.2	C1	0.5	167	0.8	2.3	1.4	0.7	0.3	4100	9	◎	◎	○	○	◎
比 較 例	1	A1	100	—	—	—	—	C1	5.0	165	36.5	*1)	68	0.05	0.0	3170	2.5	× 2)	◎	×	×	◎
	2	A1	100	PEGDM	3.0	—	—	—	—	165	38.0	*1)	83	0.00	0.0	3030	2.2	× 2)	○	×	×	—
	3	A2	100	—	—	—	—	C1	0.5	示さず	37.0	1.0	>100	0.00	0.0	2840	2.5	△	—	—	—	◎
	4	A1	100	PEGDM	6.0	—	—	C1	11.0	165	*1)	*1)	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	A1	100	—	0	—	—	—	—	167	32.0	*1)	110	0.00	0.0	2600	3.0	△	◎	×	×	—

\* 1) : 測定不能

× 2) : 破泡

次に、発泡試験を行った。この発泡試験に際しては、発泡剤として液化炭酸ガスを用い、連続押し出し発泡シート化装置（二軸混練機PCM-45（池貝社製）、サークルダイのリップ巾0.7mm、ダイ孔径65mm）を用い、押し出し温度200℃、冷却ゾーン温度150℃、ダイ温度160℃、吐出量20kg/hrとして、炭酸ガス濃度を変更しながら最大発泡倍率になる条件でシート化を行った。その結果も表1に示す。

#### 実施例2～15、比較例1～5

10 生分解性ポリエステル樹脂(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B1)、グリシジルエーテル(B2)及び過酸化物(C)をそれぞれ表1に示す種類と量に変えた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、組成物を得た。また、実施例1と同様に発泡試験を行った。この発泡試験に際しては、実施例10～14における冷却ゾーン温度とダイ温度とは、実施例1のそれらよりも20℃低い温度を適用した。得られた組成物の物性と、発泡試験の結果とを表1に示す。

15 実施例2、6、7、11、15及び比較例1、2、5で得られた生分解性ポリエステル樹脂組成物についての、射出成形性、ブロー成形性の評価結果を、表1に示す。表1には、生分解性の評価結果もあわせて示す。

25 表1から明らかなように、実施例1～9、15の組成物は、生分解性ポリエステル樹脂(A)のほかに、架橋剤としての(メタ)アクリル酸エステル(B1)及び/又はグリシジルエーテル(B2)を含有していたため、曲げ弾性率に優れたものであった。また押出

発泡体は、独立気泡で細かな気泡径を有し、またゲル化指数 2 が低く大きなゲル粒子がほとんど存在しなかったために美観を有するものであった。実施例 10～14 のものは、生分解性ポリエステル樹脂を変更しても実用的な曲げ弾性率を持ち、独立気泡で細かな気泡径を有し、しかもゲル化指数 2 が低く大きなゲル粒子がほとんど存在しなかったために美観を有するものであった。中でも、実施例 11～14 のものは、曲げ弾性率が小さく、独立気泡で細かな気泡径を有し、またゲル化指数 2 が低く大きなゲル粒子がほとんど存在しない柔軟な発泡体であった。

10 実施例 1～15 の樹脂組成物は、結晶化速度指数が低く、つまり結晶化速度が速く、射出成形法、ブロー成形法のいずれにおいても良好な成形体を得ることが出来た。

比較例 1、3、5 のものは、架橋剤としての、(メタ)アクリル酸エステル (B1) もグリシジルエーテル (B2) も含有していないため、熔融粘度が向上せず、曲げ弾性率を代表とする機械的強度の改善が図れず、歪み硬化係数も低いものであった。これらの樹脂を発泡体に加工しようとしたが、満足な発泡体を得ることができなかった。

比較例 2 のものは、過酸化物 (C) を用いなかったため、曲げ弾性率を代表とする機械的強度の改善が図れず、歪み硬化係数も低いものであった。この樹脂を発泡体に加工しようとしたが、満足な発泡体を得ることができなかった。

実施例 16～19、比較例 6～8

25 実施例 1 においては混練部のスクリュウ構成及びスクリュウ回転

数は上述の通りであり、これを表 2 に再掲する。

これに対し、実施例 16～19、比較例 6～8 では、混練部のスクリー構成及びスクリー回転数を表 2 に示すように変更した。

そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。得  
5 られた組成物の物性と、この組成物を用いて各種成形を行ったときの結果と、生分解性とを表 2 に示す。



実施例 16～19 においては、混練部のスクリュウ構成が、正リードニーディングディスク、ニュートラルニーディングディスク等のニーディングディスクと、逆リードスクリュウと、正リードスクリュウとを組み合わせ用いていること、及びスクリュウ回転が高いことにより、良好な混練・分散が行われて架橋反応が高まった。これにより、実施例 1 と同様に、熔融粘度、歪み硬化係数が高く且つ結晶化速度指数の低い樹脂組成物を得た。これらの樹脂組成物は、大きなゲルは殆ど見られなく、ゲルが極めて小さい状態で分散していた。また、曲げ弾性率を代表とする機械的強度の改善を図ることが出来た。

発泡成形体は、独立気泡で細かな気泡径を有し、美観を有するものであった。また射出成形法、ブロー成形法のいずれにおいても良好な成形体を得ることが出来た。

比較例 6 においては、ニーディングディスクの数が少なかったため、樹脂組成物に比較的大きなゲルが存在し、混練・分散が均一になされていないことが分かった。発泡成形を行ったところ、成形体の外観を阻害するようなゲルが目立った。射出成形およびブロー成形については評価を行わなかった。

比較例 7 においては、比較例 6 と同様にニーディングディスクの数が少なかったため、スクリュウ回転が高いにもかかわらず、樹脂組成物に比較的大きなゲルが存在し、混練・分散が均一になされていないことが分かった。発泡成形を行ったところ、成形体の外観を阻害するようなゲルが目立った。これらの樹脂組成物を用いて、射出成形およびブロー成形について評価したところ、射出成形サイクルは長く、射出成形外観も一部に不均一な箇所があり、ブロー成形

性も余り良くなかった。

比較例 8 においては、混練部のスクリー構成を強混練分散タイプに変更したが、スクリーの回転数を余りにも高くしたため、樹脂の発熱とシェアーにより逆に大幅な粘度低下を引き起こした。従  
5 って成形体を得ることができず、その評価ができなかった。

#### 実施例 20

実施例 1 で製造した生分解性ポリエステル樹脂組成物を原料として、タンデム型押出発泡装置（EXT-1 = 50 mm  $\phi$ 、EXT-  
10 2 = 50 mm  $\phi$  の単軸スクリータイプ、ダイス 1.5 mm  $\phi$   $\times$  28 H1 s）を用い、熔融温度 200  $^{\circ}$ C、EXT-2 の温度 150  $^{\circ}$ C、ダイス温度 135  $^{\circ}$ C、吐出量 7.5 kg/h r の条件下で、発泡剤としてブタンガスを 10 % 注入混練して、網目状発泡体を得た。気  
15 泡形態は連続気泡によるものであるが、発泡倍率は 36 倍であり、網目状糸条体の表面は均一で極めて美しい外観を有していた。

#### 実施例 21

実施例 13 の生分解性ポリエステル樹脂組成物を原料として、発泡剤としては、アゾジカルボンアミド系熱分解型発泡剤（永和化成  
20 社製ビニホール AC #3）を 1.5 質量%になるようにドライブレンドして、発泡試験を行った。すなわち、単軸型スクリー 55 mm 径の T ダイ試験機（スルーザー社型スタティックミキサー 3.5 段併設、スリット長 500 mm、スリット巾 1.2 mm）を用い、  
25 熔融温度 210  $^{\circ}$ C、T ダイ温度 160  $^{\circ}$ C、スクリー回転数 16 rpm、引き取り速度 3 m/分で製膜した。製膜時の発泡状態は、独

立気泡で、かつ、均一な発泡倍率 5.5 倍のシートであった。大きなゲルは全くなく、極めて美観を有するシートであった。

## 実施例 2 2

- 5 実施例 2 の生分解性樹脂組成物を、単軸型熔融押出装置（30 mm  $\phi$  EXT）で 200℃で熔融し、1 mm 径の糸条として引き取り、1 mm 長にカットして粒子を作製した。この粒子を一旦乾燥した後、発泡剤としてブタンガスを用い、バッチ発泡試験（防爆型耐圧容器を用い、130℃の温度で、10 MPa でブタンガスを含浸した後、
- 10 常圧に戻す）を行った。得られた発泡粒子は極めて均一であり、発泡倍率は 4.5 倍で、独立気泡から構成されているものであった。



## 請 求 の 範 囲

1. 生分解性ポリエステル樹脂組成物であって、脂肪族ポリエステル (A) 100 質量部に対し、(メタ) アクリル酸エステル (B 1) 及び／又はグリシジルエーテル (B 2) を 0.01～5 質量部を含有する熱可塑性重合体にて構成され、ゲル化指数 1 が 0.1% 以上でかつゲル化指数 2 が 0.5% 以下である。

2. 請求項 1 の生分解性ポリエステル樹脂組成物であって、脂肪族ポリエステル (A) がポリ乳酸系重合体である。

10

3. 請求項 1 の生分解性ポリエステル樹脂組成物であって、熔融粘度がメルトフローレート値で 0.2～10 g/10 分である。

4. 生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、脂肪族ポリエステル (A) と、(メタ) アクリル酸エステル (B 1) 及び／又はグリシジルエーテル (B 2) と、有機過酸化物 (C) とを熔融混練することで、脂肪族ポリエステル (A) 100 質量部に対し、(メタ) アクリル酸エステル (B 1) 及び／又はグリシジルエーテル (B 2) を 0.01～5 質量部を含有する熱可塑性重合体にて構成され、ゲル化指数 1 が 0.1% 以上でかつゲル化指数 2 が 0.5% 以下である生分解性ポリエステル樹脂組成物を得る。

5. 請求項 4 の製造方法であって、脂肪族ポリエステル (A) を熔融混練させ、この脂肪族ポリエステル (A) の熔融混練中に、(メタ) アクリル酸エステル (B 1) 及び／又はグリシジルエーテル (B 2)

と、有機過酸化物（C）との溶解液または分散液を注入して攪拌混練する。

6. 請求項4の製造方法であって、脂肪族ポリエステル（A）と有機過酸化物（C）とを熔融混練させ、この脂肪族ポリエステル（A）と有機過酸化物（C）との熔融混練中に、（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）の溶解液または分散液を注入して攪拌混練する。
7. 請求項5または6の製造方法であって、混練機を使用し、この混練機における脂肪族ポリエステル（A）が熔融した後の位置に圧力低下領域を形成して、この圧力低下領域にて注入を行い、前記混練機における前記注入を行う位置及び／又はこの位置よりも熔融樹脂の進行方向の流れ沿った下流側において、最終的に得られる生分解性ポリエステル樹脂組成物のゲル化指数1が0.1%以上でかつゲル化指数2が0.5%以下となるように、（メタ）アクリル酸エステル（B1）及び／又はグリシジルエーテル（B2）を攪拌混練する。
8. 請求項1～3のいずれかの生分解性ポリエステル樹脂組成物を発泡成形して得られる生分解性樹脂発泡体。

9. 請求項1～3のいずれの生分解性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる生分解性樹脂成形体。

1 0 . 請求項 1 ～ 3 のいずれかの生分解性ポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られる生分解性樹脂成形体。

1 1 . 請求項 1 ～ 3 のいずれかの生分解性ポリエステル樹脂組成物  
5 をブロー成形して得られる生分解性樹脂成形体。

1 / 3

FIG. 1

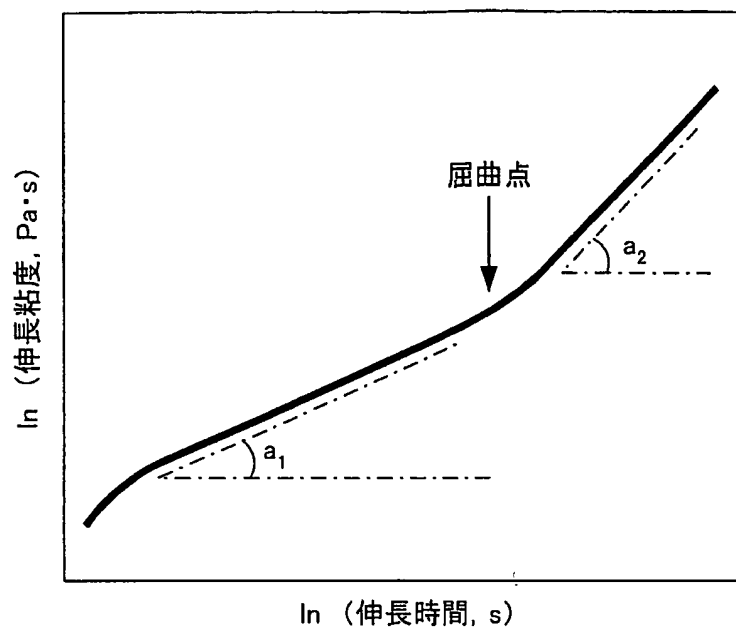
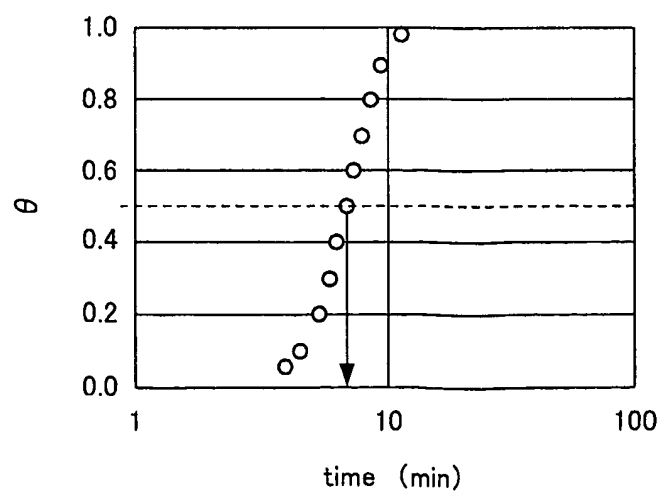


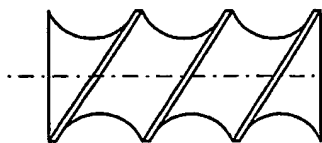
FIG. 2



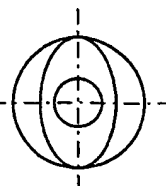
2 / 3

FIG. 3

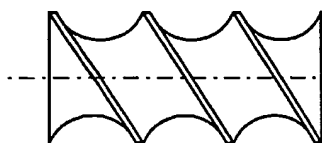
(a 1)



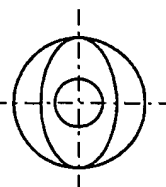
(a 2)



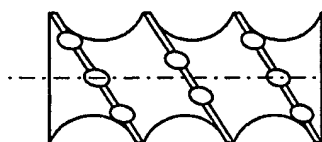
(b 1)



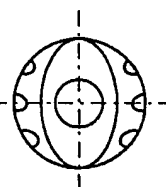
(b 2)



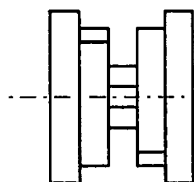
(c 1)



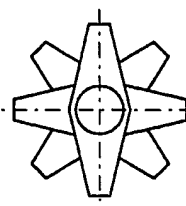
(c 2)



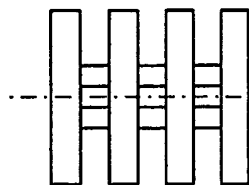
(d 1)



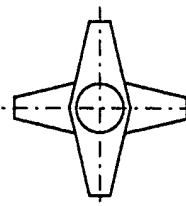
(d 2)



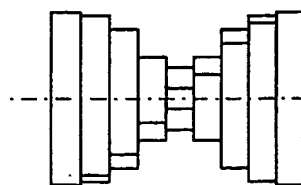
(e 1)



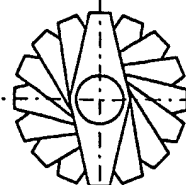
(e 2)



(f 1)

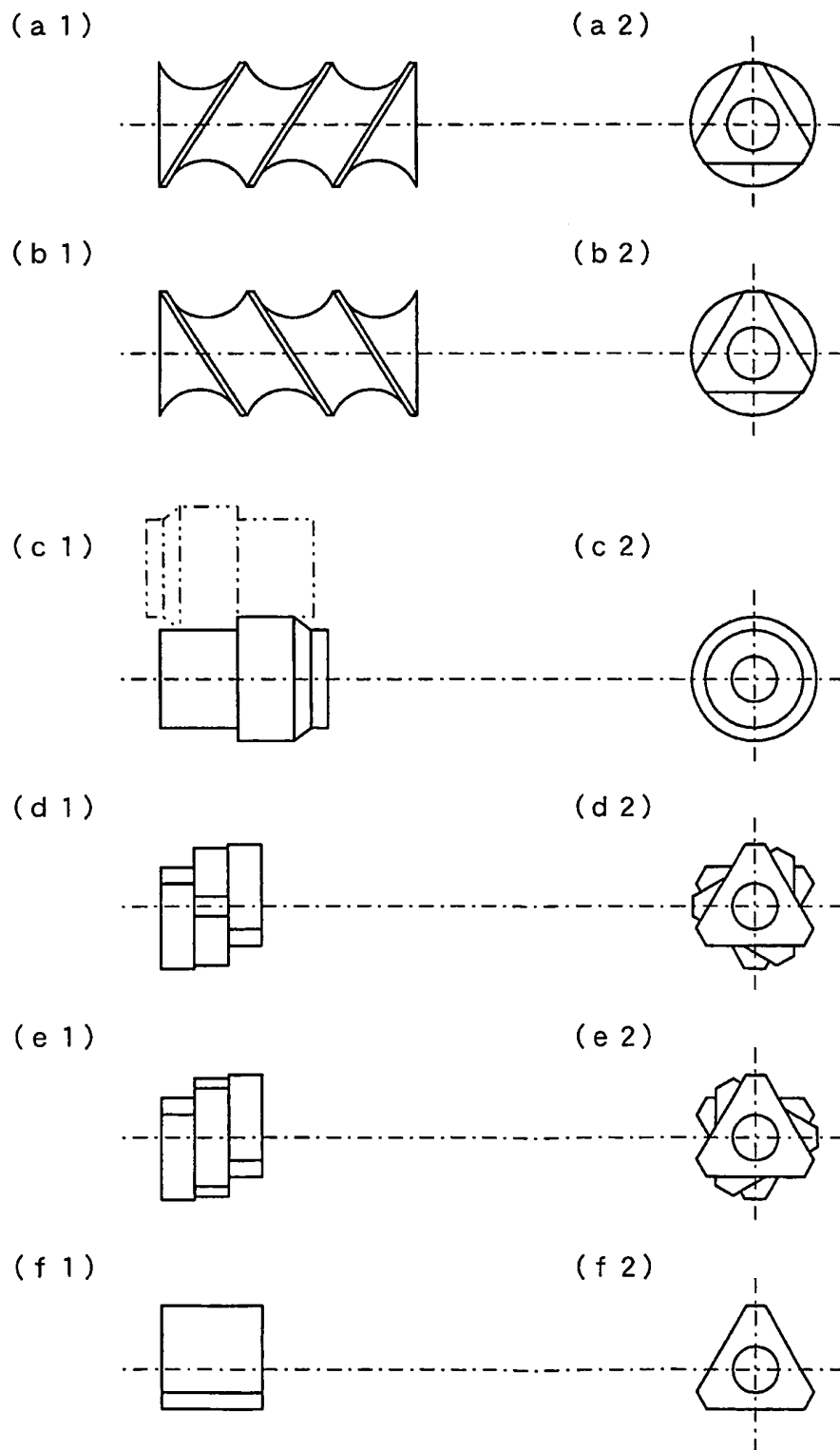


(f 2)



3 / 3

FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002758

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00, C08J3/24, C08J9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/24, C08J9/04-9/14, C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-128901 A (Unitika Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Column 1, lines 2 to 16; column 1, line 29 to column 2, line 4 (Family: none)	1-6, 8-11 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2004 (25.03.04)

Date of mailing of the international search report  
06 April, 2004 (06.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00, C08J 3/24, C08J 9/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/24, C08J 9/04- 9/14, C08L 67/00- 67/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	JP 2003-128901 A (ユニチカ株式会社) 2003.05.08、第1欄第2-16行、第1欄第29行-第 2欄第4行 (ファミリーなし)	1-6、8- 11 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25.03.2004

## 国際調査報告の発送日

06.4.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456